

METHOD OF PRODUCING DISPERSIONS AND CARRYING OUT CHEMICAL REACTIONS IN THE DISPERSE PHASE

Also
included

Patent number: WO9717133
Publication date: 1997-05-15
Inventor: SCHUBERT KLAUS (DE); BIER WILHELM (DE); LINDER GERD (DE); HERRMANN ERHARD (DE); KOGLIN BERND (DE); MENZEL THOMAS (DE)
Applicant: BAYER AG (DE); KARLSRUHE FORSCHZENT (DE); SCHUBERT KLAUS (DE); BIER WILHELM (DE); LINDER GERD (DE); HERRMANN ERHARD (DE); KOGLIN BERND (DE); MENZEL THOMAS (DE)
Classification:
 - **International:** B01J19/24; B01F5/06; B01F5/02
 - **European:** B01F5/02C; B01F5/06B3C4; B01F13/00; B01F13/00M; B01J19/00R
Application number: WO1996EP04664 19961024
Priority number(s): DE19951041265 19951106

Also published as:

EP0861121 (A1)
 US6321998 (B1)
 DE19541265 (A1)
 EP0861121 (B1)

Cited documents:

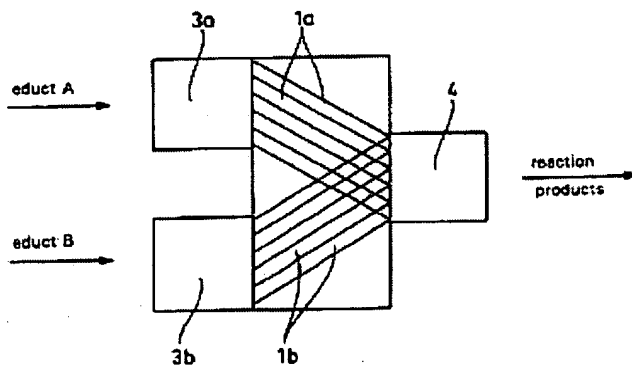
WO9530476
 GB2073604
 WO8806941

REST AVAILABLE COPY

Report a data error here

Abstract of WO9717133

Described is a method of continuously producing a dispersion of at least one fluid A forming the disperse phase and at least one fluid B forming a continuous phase surrounding the disperse phase. At least one stream of fluid A and at least one stream of fluid B are fed into a dispersion apparatus where they meet in a dispersion chamber. Used is a microchannel dispersion apparatus (1a, 1b, 3a, 3b) in which each of the streams of fluid A and B are divided by an array of microchannels (1a, 1b) into separate threads of moving fluid which emerge into the dispersion chamber (4) with each thread of the same fluid moving at the same speed in such a way that, at the channel outlets, each jet (6a) of disperse phase is immediately adjacent to a jet (6b) of continuous phase and so that each jet (6a) of disperse phase is surrounded, as it breaks up into droplets, by the adjacent jets (6b) of continuous phase.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



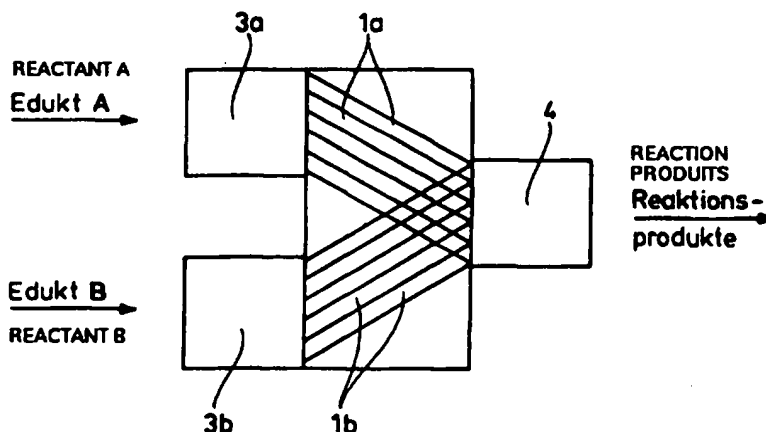
| | | |
|---|-----------|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 19/24, B01F 5/06, 5/02 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/17133 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Mai 1997 (15.05.97) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04664 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Oktober 1996 (24.10.96) (30) Prioritätsdaten: 195 41 265.6 6. November 1995 (06.11.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH [DE/DE]; D-76133 Karlsruhe (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHUBERT, Klaus [DE/DE]; Geigersbergstrasse 54, D-76227 Karlsruhe (DE). BIER, Wilhelm [DE/DE]; Grabener Weg 10, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (DE). LINDER, Gerd [DE/DE]; Stephan-Lochner-Weg 2, D-76149 Karlsruhe (DE). HER- RMANN, Erhard [DE/DE]; Felix-von-Roll-Strasse 11, D-51375 Leverkusen (DE). KOGLIN, Bernd [DE/DE]; Am Gänschenwald 6, D-51467 Bergisch Gladbach (DE). MENZEL, Thomas [DE/DE]; Richrath Strasse 248, D-40723 Hilden (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |

(54) Title: METHOD OF PRODUCING DISPERSIONS AND CARRYING OUT CHEMICAL REACTIONS IN THE DISPERSE PHASE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DISPERSIONEN UND ZUR DURCHFÜHRUNG CHEMISCHER REAKTIONEN MIT DISPERSER PHASE

(57) Abstract

Described is a method of continuously producing a dispersion of at least one fluid A forming the disperse phase and at least one fluid B forming a continuous phase surrounding the disperse phase. At least one stream of fluid A and at least one stream of fluid B are fed into a dispersion apparatus where they meet in a dispersion chamber. Used is a microchannel dispersion apparatus (1a, 1b, 3a, 3b) in which each of the streams of fluid A and B are divided by an array of microchannels (1a, 1b) into separate threads of moving fluid which emerge into the dispersion chamber (4) with each thread of the same fluid moving at the same speed in such a way that, at the channel outlets, each jet (6a) of disperse phase is immediately adjacent to a jet (6b) of continuous phase and so that each jet (6a) of disperse phase is surrounded, as it breaks up into droplets, by the adjacent jets (6b) of continuous phase.



(57) Zusammenfassung

Bei dem Verfahren zur kontinuierlichen Dispergierung von mindestens einem die Dispersphase bildenden Fluid A und mindestens einer die Hüllphase bildenden kontinuierlichen Phase eines Fluids B werden mindestens ein Fluidstrom A und mindestens ein Fluidstrom B einem Dispergierapparat zugeführt und treffen dort in einem Dispergierraum aufeinander. Dabei wird ein Mikrostruktur-Dispergierapparat (1a, 1b, 3a, 3b) eingesetzt, in dem die Fluidströme A, B durch eine ihnen jeweils zugeordnete Schar von Mikrokanälen (1a, 1b) in räumlich getrennte, strömende Fluidfäden zerteilt, die mit für das jeweilige Fluid gleichen Strömungsgeschwindigkeiten derart in den Dispergierraum (4) austreten, daß am Austritt in den Dispergierraum (4) jeweils ein Fluidstrahl (6a) der dispersen Phase zu einem Fluidstrahl (6b) der kontinuierlichen Phase unmittelbar benachbart ist und jeweils ein in Partikel zerfallender Fluidstrahl (6a) der dispersen Phase von den benachbarten Fluidstrahlen (6b) der kontinuierlichen Phase eingehüllt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AM | Armenien | GB | Vereinigtes Königreich | MX | Mexiko |
| AT | Österreich | GE | Georgien | NE | Niger |
| AU | Australien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BB | Barbados | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BE | Belgien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BF | Burkina Faso | IE | Irland | PL | Polen |
| BG | Bulgarien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BJ | Benin | JP | Japan | RO | Rumänien |
| BR | Brasilien | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| BY | Belarus | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CA | Kanada | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SG | Singapur |
| CG | Kongo | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CH | Schweiz | LI | Liechtenstein | SK | Slowakei |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LR | Liberia | SZ | Swasiland |
| CN | China | LK | Litauen | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| EE | Estland | MG | Madagaskar | UG | Uganda |
| ES | Spanien | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | MN | Mongolei | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MR | Mauretanien | VN | Vietnam |
| GA | Gabon | MW | Malawi | | |

Verfahren zur Herstellung von Dispersionen und zur Durchführung chemischer Reaktionen mit disperser Phase

- 5 Dispergieren ist die Bezeichnung für die Zerteilung und möglichst feine Verteilung eines Stoffes in einem anderen. Die fertige Mischung heißt Dispersion. In einer Dispersion liegen eine oder mehrere dispers verteilte Phasen in einer kontinuierlichen Phase vor. Im Unterschied zum Mischen wird beim Dispergieren also nicht die gegenseitige Durchdringung der einzelnen Phasen angestrebt, sondern das
- 10 möglichst gleichförmige Zerteilen und Verteilen einer oder mehrerer Dispersphasen in einer kontinuierlichen Phase. Typische Beispiele von durch Dispergieren hergestellten Dispersionen aus dem Bereich der Chemie sind Flüssigkeit-Flüssigkeit-Systeme wie Emulsionen (disperse Phase: Flüssigkeit, kontinuierliche Phase: Flüssigkeit), Gas-Flüssigkeit-Systeme wie begaste Flüssigkeiten und Schmelzen (disperse Phase: Gas, kontinuierliche Phase: Flüssigkeit/Schmelze), wie z. B. beim
- 15 Aufschäumen von Kunststoffschmelzen, und Nebel (disperse Phase: Flüssigkeit, kontinuierliche Phase: Gas) sowie Flüssigkeit-Feststoff-Systeme wie Suspensionen (disperse Phase: Feststoff, kontinuierliche Phase: Flüssigkeit), bei denen die Feststoffphase beim Dispergiervorgang durch Ausfällen eines gelösten Stoffes als unlöslicher Niederschlag entsteht. Das Dispergieren ist entweder der rein physikalische Vorgang des Zerteilens wie im Fall der Herstellung von Emulsionen für Salben oder Cremes oder wird - wie in vielen technischen Anwendungsfällen - eingesetzt als erster einleitender Reaktionsschritt bei der Durchführung chemischer
- 20 Reaktionen in zwei- oder mehrphasigen Reaktionssystemen. Bei Durchführung chemischer Reaktionen wird die Art des Dispergierens wesentlich durch die Kinetik, d. h. durch die Geschwindigkeit der zugrundeliegenden Reaktion bestimmt. So ist bei schnellen chemischen Reaktionen der Stofftransport zwischen den an der Reaktion beteiligten Phasen für die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung maßgebend. Dementsprechend besteht eine wesentliche Aufgabe des
- 25 Dispergierschrittes darin, zur Beschleunigung des Stofftransports möglichst viel Phasengrenzfläche pro Reaktionsvolumen, d. h. kleine disperse Partikeln wie z. B. Flüssigkeitstropfen oder Gasblasen zu erzeugen, und den dafür erforderlichen Energieaufwand zu minimieren.
- 30
- 35 Technische Dispergierv Verfahren haben also zum Ziel, eine oder mehrere Komponenten gleichmäßig und reproduzierbar in einer kontinuierlichen Phase zu zer- und verteilen. Zielgrößen sind dabei u.a. die Herstellung von Dispersionen mit definierten Partikelgrößen für die disperse Phase, möglichst kleine Partikeln mit

entsprechend großer volumenspezifischer Phasengrenzfläche zwischen disperser und kontinuierlicher Phase sowie enge Partikelgrößenverteilungen. Die zum Dispergieren eingesetzte Dispergiervorrichtung ist so zu gestalten und auszulegen, daß sie die Dispergieraufgabe mit minimalem Energieaufwand, d.h. mit hoher Effizienz, bewältigt.

Nach dem Stand der Technik werden zum Dispergieren eine Vielzahl von Dispergierorganen eingesetzt. Prinzipiell zu unterscheiden sind dynamische und statische Dispergierapparate [1],[2],[3]. Dynamische Dispergierapparate sind dadurch gekennzeichnet, daß sie sowohl von der sich ausbildenden dispersen Phase als auch von der kontinuierlichen Phase durch- bzw. überströmt werden und unter Energieaufwand in Bewegung versetzt werden, wobei die Bewegungsenergie der kontinuierlichen Phase eine zusätzliche Zerteilungswirkung auf die disperse Phase ausübt. Statische Dispergierapparate werden dagegen lediglich von der sich ausbildenden dispersen Phase durch- bzw. überströmt.

Dynamische Dispergierapparate für Flüssigkeit-Flüssigkeit-Systeme sind z.B. Düsen, Düsen kombiniert mit nachgeschalteten Strahldispergatoren, Rührer sowie Rotor-Stator-Systeme [2], für Gas-Flüssigkeit-Systeme z. B. Injektoren, Ejektoren (=Strahlsauger), Venturidüsen und Rührer [1],[3] sowie für Flüssigkeit-Feststoff-Systeme z. B. Fälldüsen und Rührer.

Statische Dispergierapparate für Flüssigkeit-Flüssigkeit-, Gas-Flüssigkeit- sowie Feststoff-Flüssigkeit-Systeme sind z. B. Einsteckrohre, Siebböden, Lochplatten aus Metall, Gummi oder Kunststoff, wahlweise auch mit pulsierender Platte, Rohrverteillerringe sowie Sinterplatten aus Glas oder Metall (vorzugsweise für Gas-Flüssigkeit-Systeme [1], [3]).

Nachteilig wirkt sich beim Einsatz von nach dem Stand der Technik verfügbaren dynamischen Dispergierapparaten aus, daß die Zerteilung der dispersen Phase im turbulenten Scherfeld erfolgt, wobei die Ungleichverteilung der lokalen Energiedissipationsraten zu breiten Partikelgrößenverteilungen für die disperse Phase führt. Zur Herstellung von Dispersionen mit geringen mittleren Partikelabmessungen für die disperse Phase und entsprechend großer volumenspezifischer Phasengrenzfläche ist weiterhin im Vergleich zu statischen Dispergierapparaten ein hoher Energieaufwand erforderlich.

Derzeit verfügbare statische Dispergierapparate weisen gegenüber dynamisch betriebenen Apparaten zwar eine höhere Effizienz auf, d. h. das Verhältnis von erzeugter volumenspezifischer Phasengrenzfläche zu geleistetem Energieaufwand ist größer. Die mit statischen Apparaten überhaupt erzielbare volumenspezifische Phasengrenzfläche und damit Reaktorleistung bzw. Raum-Zeit-Ausbeute ist in der Regel jedoch klein. Mit statischen Apparaten werden Partikelabmessungen für die disperse Phase erhalten werden, die größer sind als die Abmessungen der Bohrungen, über welche die disperse Phase eingetragen wird, d. h. meist größer 1 mm. Sinterplatten erlauben zwar auch die Herstellung von Partikeln kleiner 1 mm, allerdings neigen Sinterplatten zu Verschmutzung und Verkrustung und ihre Anwendung ist auf den Bereich kleinerer Durchsätze und damit kleinerer Reaktorleistungen beschränkt.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung folgende Aufgabenstellung zugrunde. Ziel ist es, qualitativ hochwertige und für den jeweiligen Anwendungsfall maßgeschneiderte Dispersionen herzustellen. Dazu ist es erforderlich, daß die disperse Phase aus Partikeln besteht, deren Abmessungen in weiten Grenzen frei einstellbar sind, und deren Größe vorzugsweise im Bereich feinteiliger Partikeln kleiner 1 mm liegt. Dies führt zu entsprechend großen volumenspezifischen Phasengrenzflächen. Weiterhin ist es vorteilhaft, enge Partikelgrößenverteilungen einstellen zu können. Der Energieaufwand zur Herstellung solcher Dispersionen muß kleiner sein als bei Einsatz von Dispergierapparaten nach dem Stand der Technik. Weiterhin muß der eingesetzte Dispergierapparat größere Durchsätze erlauben, so daß auch eine technische Realisierung ermöglicht wird.

Der Lösung dieser Aufgabe liegt ein Verfahren zur kontinuierlichen Dispergierung von mindestens einem die Dispersphase bildenden Fluid A und mindestens einer die Hüllphase bildenden kontinuierlichen Phase eines Fluids B zugrunde, bei dem mindestens ein Fluidstrom A und mindestens ein Fluidstrom B einem Dispergierapparat zugeführt werden und dort in einem Dispergierraum aufeinandertreffen. Das Kennzeichen der erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, daß die Fluidströme A,B in einem Mikrostruktur-Dispergierapparat durch eine ihnen jeweils zugeordnete Schar von Mikrokanälen in räumlich getrennte, strömende Fluidfäden zerteilt werden, die mit für das jeweilige Fluid gleichen Strömungsgeschwindigkeiten derart in den Dispergierraum austreten, daß am Austritt in den Dispergierraum jeweils ein Fluidstrahl der dispersen Phase zu einem Fluidstrahl der kontinuierlichen Phase unmittelbar benachbart ist und jeweils ein in Partikel zer-

fallender Fluidstrahl der dispersen Phase von den benachbarten Fluidstrahlen der kontinuierlichen Phase eingehüllt wird. Die Fluidfäden können Zylinder-, Lamellen- oder jede andere geometrische Form aufweisen.

5 Das Verfahren kann entweder in der Weise ausgeführt werden, daß als Fluid A ein Gas und als Fluid B eine Flüssigkeit verwendet werden oder daß als Fluide mindestens zwei verschiedene Flüssigkeiten zum Einsatz kommen. Im ersten Fall wird also das Verfahren zur Begasung und im zweiten Fall zur Emulsionsherstellung benutzt.

10 Eine interessante, spezielle Ausführungsform besteht darin, daß als Fluide chemisch miteinander reagierende Edukte A,B eingesetzt werden, sodaß im Dispergierraum unmittelbar nach der Dispergierung eine chemische Umsetzung der Edukte A,B erfolgt.

15 Vorzugsweise werden in den Mikrokanälen laminare Strömungsbedingungen für die Fluidströme A und B aufrechterhalten. Damit liegen unmittelbar am Austritt aus den Mikrokanälen für die Fluidströme A und B ebenfalls laminare Strömungsbedingungen vor. Die am Austritt aus den Mikrokanälen einsetzende Dispergierung der dispersen Phase A in der kontinuierlichen Phase B findet damit unter laminaren Bedingungen statt. Typische unter laminaren Strömungsbedingungen ablaufende Dispergiervorgänge sind bei Flüssigkeit-Flüssigkeit-Systemen z. B. das sogenannte laminare Zertropfen [4], bei Gas-Flüssigkeit-Systemen z. B. das sogenannte Blasengasen [4]. Es steht jedoch nichts im Wege, gegebenenfalls mit turbulenten Strömungen in den Mikrokanälen zu arbeiten.

25 Besonders bewährt hat sich eine Ausführungsform, bei der die Fluidfäden der Ströme A und B in abwechselnd übereinanderliegenden oder nebeneinanderliegenden Schichten in den Dispergierraum austreten.

Durch eine entsprechende Anordnung der Mikrokanäle läßt sich auch erreichen, daß die Fluidfäden der Ströme A und B schachbrettartig in den Dispergierraum austreten.

30 Die Geometrie des Mikrostruktur-Dispergierapparates ist in vorteilhafter Weise so ausgelegt, daß der hydraulische Durchmesser d der Mikrokanäle, definiert als die vierfache Querschnittsfläche dividiert durch den Umfang der Mikrokanäle, Werte

zwischen 10 μm und 1000 μm , vorzugsweise zwischen 50 μm und 250 μm , annimmt. Vorteilhaft wird das Querschnittsverhältnis der Fluidstrahlen der kontinuierlichen Phase B und der dispersen Phase A auf Werte zwischen 1 und 100, vorzugsweise zwischen 2 und 50 eingestellt.

5 Bei Abmessungen der Mikrokanäle größer 250 μm können zur Erhöhung der mechanischen Stabilität des Dispergierapparates Stützstege in die Mikrokanäle eingebaut werden. Durch gleiche geometrische Dimensionierung (gleicher Querschnitt und gleiche Länge) für die dem Fluidstrom A bzw. B zugeordneten Mikrokanäle wird sichergestellt, daß die aus Fluidstrom A bzw. B gebildeten Fluidfäden
10 mit jeweils gleicher Strömungsgeschwindigkeit aus den Mikrokanälen austreten. Für den Fluidstrom A sind also die Strömungsgeschwindigkeiten in den zugeordneten Mikrokanälen untereinander gleich. Gleiches gilt für Fluidstrom B. Dabei kann die Strömungsgeschwindigkeit von A in den Mikrokanälen unterschiedlich zu der von B sein. Da die Abmessungen der als disperse Phase vor-
15 liegenden Partikeln von der Strömungsgeschwindigkeit am Austritt aus den Mikrokanälen abhängig ist, führen einheitliche Austrittsgeschwindigkeiten zu einer technisch oft angestrebten engen Partikelgrößenverteilung.

Eine Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß in Nachbarschaft zu einem Freistrahle von A und/oder B zusätzlich ein Freistrahle
20 eines temperierten Fluids z. B. zu Heiz- oder Kühlzwecken in den Dispergier-/Reaktionsraum eingespeist wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht also darauf, daß der Fluidstrom A für die disperse Phase und der Fluidstrom B für die kontinuierliche Phase zunächst mittels des Mikrostruktur-Dispergierapparates durch Aufteilung auf einzelne Mikrokanäle
25 in feine Fluidfäden aufgetrennt werden, wobei der Fluidstrom A am Austritt aus den Mikrokanälen als disperse Phase in der vom Fluidstrom B gebildeten kontinuierlichen Phase (Hüllphase) zer- und verteilt wird. Ein Kontakt der Fluidströme A und B findet erst am Austritt aus dem Mikrostruktur-Dispergierapparat statt, nicht jedoch im Apparat selbst. Am Austritt der Mikrokanäle in den Dispergierraum wird die disperse Phase direkt von der kontinuierlichen Phase umhüllt.
30 Dadurch kann eine Koaleszenz der kleineren Partikel zu größeren Partikeln vermieden werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, durch Einsatz eines Mikrostruktur-Dispergierapparates mit hydraulischen Durchmessern der Mikrokanäle zwischen 10 μm und 1000 μm , vorzugsweise zwischen 50 μm und 250 μm , entsprechend kleine Partikeln für die disperse Phase herzustellen. Entsprechend groß ist die dabei erhaltene volumenspezifische Phasengrenzfläche zwischen disperser und kontinuierlicher Phase. Wesentlich unterstützt werden diese Vorgänge dadurch, daß in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Fluidfäden der dispersen Phase auch Fluidfäden der kontinuierlichen Phase vorliegen. Dabei ist es ausreichend, daß nur geringe Mengen an kontinuierlicher Phase durch den Mikrostruktur-Dispergierapparat hindurchströmen und der verbleibende Volumenstromanteil konventionell z. B. über ein einfaches Einleitrohr, d. h. ohne unter Energieaufwand einen Dispergierapparat zu durchströmen, eingeleitet wird. Der Energieaufwand, der für die kontinuierliche Phase beim Durchströmen des Mikrostruktur-Dispergierapparates aufzubringen ist, ist in der Regel gering. Insgesamt ist der Gesamtenergieaufwand zur Erzielung einer bestimmten volumenspezifischen Phasengrenzfläche bei Einsatz eines Mikrostruktur-Dispergierapparates geringer als bei vergleichbaren Dispergierapparaten nach dem Stand der Technik. Diese Art des Dispergierens führt u.a. zu einer erhöhten Stabilität von Dispersionen sowie zu einer Erhöhung der Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit bei stofftransport-kontrollierten Reaktionen in Zwei- und Mehrphasensystemen. Die Abmessungen der Partikeln liegen dabei typischerweise bei Werten $< 1000 \mu\text{m}$. Durch Variation der Mikrokanalabmessungen können die angestrebten Partikelabmessungen eingestellt, d. h. entsprechend der gewünschten Applikationsform maßgeschneidert werden. Bei den vorzugsweise angestrebten laminaren Strömungsbedingungen am Mikrokanalaustritt ergeben sich enge Partikelgrößenverteilungen. Trotz laminarer Strömungsbedingungen und den daraus resultierenden geringen Volumenströmen pro Mikrokanal ergeben sich bei Einsatz eines Mikrostruktur-Dispergierapparates hohe Durchsätze durch die Möglichkeit der Parallelschaltung vieler einzelner Mikrokanäle, vorzugsweise mehr als 3000 Mikrokanäle pro cm^2 Austrittsfläche. Es liegt im Wesen von Mikrostruktur-Bauteilen, daß diese trotz einer großen Anzahl parallelgeschalteter Mikrokanäle weiterhin nur geringe äußere Abmessungen aufweisen. Dies erleichtert den Einbau solcher Dispergierapparate in Apparate und Anlagen. Durch die unmittelbare Nachbarschaft von Fluidfäden für die disperse Phase A und Fluidfäden für die kontinuierliche Phase B wird eine Koaleszenz, d.h. ein Zusammenlagern von kleineren zu größeren Partikeln und damit eine Verbreiterung des resultierenden Partikelgrößenspektrums ganz oder teilweise unterdrückt. Dabei wirken die Fluidfäden der kontinuierlichen Phase B als Hüllphase für die

gebildeten Partikeln der dispersen Phase A. Partikeln können somit durch eine Hüllschicht von den entsprechenden Nachbarpartikeln getrennt werden, d.h. unabhängig voneinander entstehen und abfließen. Durch Variation der Fluidströme A und B untereinander ist ebenfalls eine dosierte Beeinflussung von Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung möglich. So führt eine Verringerung des Durchsatzverhältnisses von Dispersphase A zur kontinuierlichen Phase B zu kleineren Partikeln bei gleichzeitig engerem Partikelgrößenspektrum.

Als typische Anwendungsfelder für das oben beschriebene Verfahren sind zu nennen die Herstellung von Dispersionen, wie z.B. Emulsionen, begaste Flüssigkeiten, Schäume, Nebel und Suspensionen, sowie Reaktionen in Zwei- bzw. Mehrphasensystemen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich ein Mikrostruktur-Dispergierapparat mit wenigstens einem Dispergier-/Reaktionsraum und einem vorgeschalteten Führungsbauteil für die Zufuhr der Fluidströme als geeignet bewährt. Dieser Apparat kann sowohl statisch betrieben werden, indem nur die disperse Phase durch den Apparat strömt, als auch dynamisch, indem sowohl disperse als auch kontinuierliche Phase durch den Apparat strömen. Fig. 1 zeigt den schematischen Aufbau der Vorrichtung. Dabei ist das Führungsbauteil aus mehreren plattenartigen, in Sandwichbauweise übereinander geschichteten Elementen zusammengesetzt, die von schräg zur Achse des Mikro-Dispergierapparates verlaufenden Mikrokanälen durchzogen sind, wobei sich die Kanäle benachbarter Elemente berührungslos kreuzen und in den Dispergier-/Reaktionsraum 4 einmünden. Auf eine Platte mit den Mikrokanälen 1a folgt jeweils eine Platte mit den Mikrokanälen 1b; d. h. zwei im Stapel unmittelbar übereinander angeordnete Platten sind jeweils mit einer Schar von Mikrokanälen 1a, 1b versehen, wobei die Mikrokanalscharen aufeinanderfolgender Platten einen Winkel α miteinander bilden. Die Platten haben z. B. eine Dicke zwischen 30 μm und 1000 μm , vorzugsweise zwischen 50 μm und 500 μm . Der hydraulische Durchmesser der Mikrokanäle liegt zwischen 10 μm und 1000 μm , vorzugsweise zwischen 50 μm und 250 μm . Gegenüber Sinterplatten hat der beschriebene Mikrostruktur-Dispergierapparat den Vorteil einer regelmäßigen Kanalstruktur und weist damit vergleichsweise geringe Druckverluste bei der Durchströmung auf, wobei gleichzeitig die Gefahr einer Verstopfung wesentlich geringer ist als bei einer Sinterplatte.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Zeichnungen und Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

5 Fig. 1 den prinzipiellen Aufbau eines Mikrokanaldispargators für eine disperse Phase A (Edukt A) und eine kontinuierliche Phase (Hüllphase) B mit symmetrischen Strömungswegen,

Fig. 2 schematisch die Mikrodispargierung der aus dem Mikrokanaldispargator in den Dispergierraum bzw. Reaktionsraum eintretenden, den Edukten A, B zugeordneten Fluidstrahlen

10 Fig. 3 eine Ausführungsform, bei der die räumliche Anordnung der den Edukten A, B zugeordneten Fluidfäden beim Eintritt in den Dispergier/Reaktionsraum durch abwechselnd übereinanderliegende Schichten charakterisiert ist.

Fig. 4 eine zu Fig. 3 alternative Ausführungsform, bei der die Fluidfäden der Edukte A, B schachbrettartig in den Dispergier/Reaktionsraum austreten.

15 Fig. 5a eine Querschnittsansicht der in den Dispergierraum einmündenden Mikrokanäle

Fig. 5b eine Querschnittsansicht bei einer alternativen Ausführung, bei der die Querschnitte der einmündenden Mikrokanäle für die Hüllphase B größer ist als die Querschnitte für die disperse Phase A

20 Fig. 6a mehrere, zu stapelnde Folien als Bauelemente für den Mikrokanaldispargator

Fig. 6b und 6c zwei Ansichten eines Führungsbauteils aus Folien gem. Fig. 6a

Fig. 6d schematisch den Strömungsverlauf in einem Mikrokanaldispargator

25 Die in Fig. 1 von rechts nach links schräg nach oben verlaufenden Scharen von Mikrokanälen 1a münden linksseitig in eine Verteilerkammer 3a, der ein Fluidstrom A zugeführt werden kann. Analog münden die schräg nach unten verlaufenden Scharen der Mikrokanäle 1b linksseitig in eine Verteilerkammer 3b, der ein Fluidstrom B zugeführt werden kann. Beide Scharen von Mikrokanälen münden,

ohne sich zu durchkreuzen, in einem gemeinsamen Dispergier-/Reaktionsraum 4. Die spiegelsymmetrische Anordnung der Mikrokanäle 1a und 1b ist nicht zwingend erforderlich. Die Mikrokanäle 1b können z. B. auch eine andere Neigung gegen die Horizontalachse haben als die Mikrokanäle 1a. So können
5 beispielsweise die Mikrokanäle 1a für den Fluidstrom A der dispersen Phase parallel zur Symmetrieachse verlaufen, sodaß die Fluidfäden von A parallel zur Rohrwand des Dispergier-/Reaktionsraumes 4 aus den Mikrokanälen austreten. Dabei wird die Länge der Mikrokanäle bei vorgegebenen äußeren Abmessungen des Dispergierapparates minimiert. Bei dieser Vorrichtung sind die Mikrokanäle
10 einer Schar jeweils strömungstechnisch untereinander gleich, d. h. die Mikrokanäle einer Schar besitzen alle den gleichen Strömungswiderstand, sodaß die Fluidströme A bzw. B gleichmäßig auf die Schar der Mikrokanäle 1a bzw. 1b aufgeteilt werden.

In Fig. 2 ist der Mündungsquerschnitt des Mikrostruktur-Dispergierapparates
15 perspektivisch dargestellt. In der obersten Platte münden z. B. die dem Fluidstrom A zugeordneten Mikrokanäle 1a und in der darauffolgenden darunterliegenden Platte die Mikrokanäle 1b des Fluidstroms B. Darauf folgt wieder eine Lage oder Platte mit den zum Fluidstrom A gehörenden Mikrokanälen usw.. Unmittelbar am Austritt aus den Mikrokanälen erfolgt die Dispergierung des Fluidstroms A. In Fig.
20 3 und 4 ist gezeigt, in welcher räumlichen Reihenfolge die Fluidströme A und B am Mündungsquerschnitt in den Dispergier-/Reaktionsraum 4 eintreten. Eine Schicht mit Fluidfäden 6a grenzt also jeweils an eine Schicht mit Fluidfäden 6b. Die Anordnung kann natürlich auch um 90 ° gedreht werden, so daß die Schichten nebeneinander liegen. In Fig. 5a und 5b ist gezeigt, wie durch Variation der
25 Geometrie der Mikrokanäle und der Abstände der Mikrokanäle für die disperse Phase A der Zwischenraum zwischen den gebildeten Partikeln und damit die Güte der Umhüllung der Partikeln durch die kontinuierliche Phase B variiert werden kann.

Der Mikrostruktur-Dispergierapparat gemäß Fig. 1 kann auch in der Weise
30 modifiziert werden, daß drei oder mehr Fluidströme in jeweils getrennten Scharen von Mikrokanälen aufgeteilt werden, die dann im Dispergier-/Reaktionsraum zusammengeführt werden.

Nachfolgend wird anhand der Figuren 6a bis 6d eine praktische Ausführung des Mikrostruktur-Dispergierapparates beschrieben, die sich besonders bewährt hat.

Die Folien 1 bzw. 2 gemäß Fig. 6a haben eine Dicke von 100 μm bei einer Länge und Breite im Millimeterbereich. Die Foliensorte 1 ist von einer Schar vorzugsweise paralleler, eng benachbarter und schräg zur Vermischerlängsachse 3 verlaufender Mikrokanäle durchzogen, die von hinten links beginnend gegenüber dieser Achse 3 einen spitzen Winkel $+\alpha$ bilden und im mittleren Bereich der vorderen Folienlängsseite münden. Die Foliensorte 2 ist in derselben Art und Weise von Mikrokanälen 1b durchzogen; jedoch beträgt hier der Winkel zwischen Längsachse der Mikrokanäle und des Dispergierapparates $-\alpha$; d. h. die Mikrokanäle 1b verlaufen von rechts hinten zum mittleren Bereich der vorderen Folienlängsseite. Der Betrag des Winkels muß jedoch nicht der gleiche sein. Die Mikrokanäle 1a, 1b können mit Formdiamanten eingearbeitet werden und haben vorzugsweise einen hydraulischen Durchmesser zwischen 10 μm und 250 μm bei einer Stärke der Zwischenstege 5a, 5b von 30 μm ; die Stärke der Mikrokanalböden 6a, 6b beträgt 30 μm .

Die für die Herstellung von Mikrokanälen unterschiedlichster Querschnitte erforderlichen Werkzeuge und Vorrichtungen sind z. B. in der DE 37 09 278 C2 dargestellt und beschrieben. Die Pfeile A und B symbolisieren die Strömungsrichtungen der zu dispergierenden Fluide A und B.

Fig. 6b zeigt, wie für die Herstellung eines Führungsbauteils 6 die Foliensorten 1 und 2 abwechselnd übereinandergeschichtet werden, mit einer oberen und einer unteren Deckplatte 7a, 7b versehen werden und z. B. mittels Diffusionsschweißen zu einem homogenen, vakuumdichten und druckfesten Mikrostrukturkörper verbunden werden. Wie aus Fig. 6b zu ersehen ist, liegen die von den Folien 1 und 2 gebildeten Reihen 8a, 8b von an den Dispergier-/Reaktionsraum angrenzenden Mündungen der Kanäle 1a bzw. 1b fluchtend übereinander.

Diese Reihen 8a, 8b bilden einen gemeinsamen, z. B. quadratischen Querschnitt mit einer Dichte von ca. fünftausend Mündungen pro cm^2 , die an den gemeinsamen Dispergier-/ Reaktionsraum 4 angrenzen. Fig. 6c zeigt das Führungsbauteil 6 von der Zuströmseite der Fluide A und B aus gesehen. Wie hieraus und aus der Draufsicht gemäß Fig. 6d zu ersehen ist, divergieren die zur Längsachse 3 schräg verlaufenden Kanäle 1a, 1b vom Dispergier-/ Reaktionsraum 4 aus abwechselnd zur Fluideintrittsseite hin so, daß die Fluide A und B über je eine Eintrittskammer oder Verteilerkammer 3a und 3b getrennt in das Führungsbauteil 6 eingespeist werden können. Nach dem Austritt aus dem Führungsbauteil 6

werden die feinen Stromfäden der Fluide A und B zueinander in Kontakt gebracht, wobei der Dispergiervorgang einsetzt.

Beispiel 1: Dispergieren durch Zertropfen

Paraffinöl (dynamische Viskosität 15 mPas) wurde bei 20 °C in Wasser unter Einsatz des in Fig. 1 und Fig. 6a - 6d dargestellten Mikrostruktur-Dispergierapparates zertropft. Zielgröße war die Herstellung möglichst feiner Öltröpfen bei gleichzeitig enger Tropfengrößenverteilung.

Der eingesetzte Mikrostruktur-Dispergierapparat ist aus 100 übereinandergeschichteten Edelstahlfolien (Foliendicke 100 µm) aufgebaut, wobei jeweils 50 Folien der Öl- und der Wasserphase zugeordnet sind. Auf jeder Folie sind 54 Mikrokanäle mit rechteckiger Geometrie (Breite x Höhe = 100 µm x 70 µm) mit Hilfe eines formgeschliffenen Diamantwerkzeuges eingebracht. Die Länge der Mikrokanäle beträgt 14 mm. Insgesamt stehen damit für die disperse Ölphase wie auch für die kontinuierliche Wasserphase jeweils 2700 Mikrokanäle zur Verfügung. Der Durchsatz an Paraffinöl durch den Mikrostruktur-Dispergierapparat beträgt 8 l/h, an Wasser 20 l/h. Die daraus resultierende Strömungsgeschwindigkeit in den Mikrokanälen und am Kanalaustritt beträgt für die Ölphase 0.12 m/s (Reynoldszahl = 0.7), für die Wasserphase 0.29 m/s (Reynoldszahl = 24). Die Dispergierung mit einem solchen Mikrostruktur-Dispergierapparat führt zu einem äußerst engen Tropfengrößenspektrum mit einem mittleren Tropfendurchmesser von 238 µm bei einer Standardabweichung von 45 µm. Vergleichende Untersuchungen mit Dispergierapparaten nach dem Stand der Technik (Rührkessel, Düsen, Lochplatten) zeigen, daß mit solchen Apparaten derart enge Tropfengrößenspektren nicht einstellbar sind.

Als typische Anwendungsfelder seien hier beispielhaft Perlpolymerisationen genannt, wie z.B. die Herstellung von einheitlich kugelförmigen Ionenaustauscherharzen.

Beispiel 2: Dispergieren durch Begasen von Flüssigkeiten

Wasser mit 0.22 Gew.-% Isopropanol zur Koaleszenzhemmung wurde mit Stickstoff in einem Blasensäulenreaktor (Reaktorhöhe 2 m, Reaktordurchmesser 150 mm) begast. Am Boden des Blasensäulenreaktors war der in Beispiel 1 genauer spezifizierte Mikrostruktur-Dispergierapparat installiert. Bei einem Durchsatz durch den Mikrostruktur-Dispergierapparat von 100 l/h für Wasser und 2 Nm³/h für

- Stickstoff, d. h. bei einer auf den leeren Reaktorquerschnitt bezogenen Leerrohr-Gasgeschwindigkeit von 3,1 cm/s, ergeben sich feine Gasblasen von ca. 500 μm Durchmesser bei gleichzeitig enger Blasengrößenverteilung. Daraus resultiert ein entsprechend enges Verweilzeitspektrum der aufsteigenden Gasblasen im Blasen-
- 5 säulenreaktor sowie eine große volumenspezifische Phasengrenzfläche zwischen Gas- und Flüssigphase. Vergleichende Untersuchungen unter Einsatz konventioneller Begaservorrichtungen (Injektor, Fritte) führen bei der gleichen Leerrohr-Gasgeschwindigkeit von 3.1 cm/s zu deutlich breiteren Blasengrößenverteilungen. Der unter diesen Bedingungen erzielbare Gasgehalt im Blasensäulenreaktor beträgt
- 10 35 % bei Einsatz des Mikrostruktur-Dispergierapparates, 20 % beim Injektor und lediglich 11 % bei der Fritte. Bei einem Leistungseintrag von 0.5 kW/m³ ergibt sich für den Mikrostruktur-Dispergierapparat eine maximale volumenspezifische Phasengrenzfläche von 35 cm²/cm³, für den Injektor dagegen lediglich 13 cm²/cm³.
- 15 Beispielhaft sind als Anwendungsfelder für den Mikrostruktur-Dispergierapparat alle Gas-Flüssigkeit-Reaktionen zu nennen, vorzugsweise schnelle Reaktionen, bei denen die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport bestimmt wird, sowie Reaktionen, bei denen eine möglichst vollständige Abreicherung der Gasphase an hinsichtlich der Reaktionskomponente angestrebt wird.

Literatur

- 5 [1] Deckwer, W.-D. Reaktionstechnik in Blasensäulen; Verlag Sauerländer, 1985
- [2] Klinksiek, B.; Koglin, B. ;Verfahren zur Herstellung von Salben und Emulsionen
Tagungsband GVC/VDI, Jahrestagung 1991 in Köln
- [3] Gerstenberg, H. ; Blasensäulen-Reaktoren; Chem.-Ing.-Tech. 51 (1979) 208
- [4] Blaß, E.; Bildung und Koaleszenz von Blasen und Tropfen; Dechema-Monographien, Band 114, VCH Verlagsgesellschaft

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Dispergierung von mindestens einem die Dispersphase bildenden Fluid A und mindestens einer die Hüllphase bildenden kontinuierlichen Phase eines Fluids B, bei dem mindestens ein Fluidstrom A und mindestens ein Fluidstrom B einem Dispergierapparat zugeführt werden und dort in einem Dispergierraum (4) aufeinandertreffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluidströme A,B in einem Mikrostruktur-Dispergierapparat (1a,1b,3a,3b) durch eine ihnen jeweils zugeordnete Schar von Mikrokanälen (1a,1b) in räumlich getrennte, strömende Fluidfäden zerteilt werden, die mit für das jeweilige Fluid gleichen Strömungsgeschwindigkeiten derart in den Dispergierraum (4) austreten, daß am Austritt in den Dispergierraum jeweils ein Fluidstrahl (6a) der dispersen Phase zu einem Fluidstrahl (6b) der kontinuierlichen Phase unmittelbar benachbart ist und jeweils ein in Partikel zerfallender Fluidstrahl (6a) der dispersen Phase von den benachbarten Fluidstrahlen (6b) der kontinuierlichen Phase eingehüllt wird.

5

10

15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluid A ein Gas und als Fluid B eine Flüssigkeit verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluide mindestens zwei verschiedene, emulgierbare Flüssigkeiten verwendet werden.

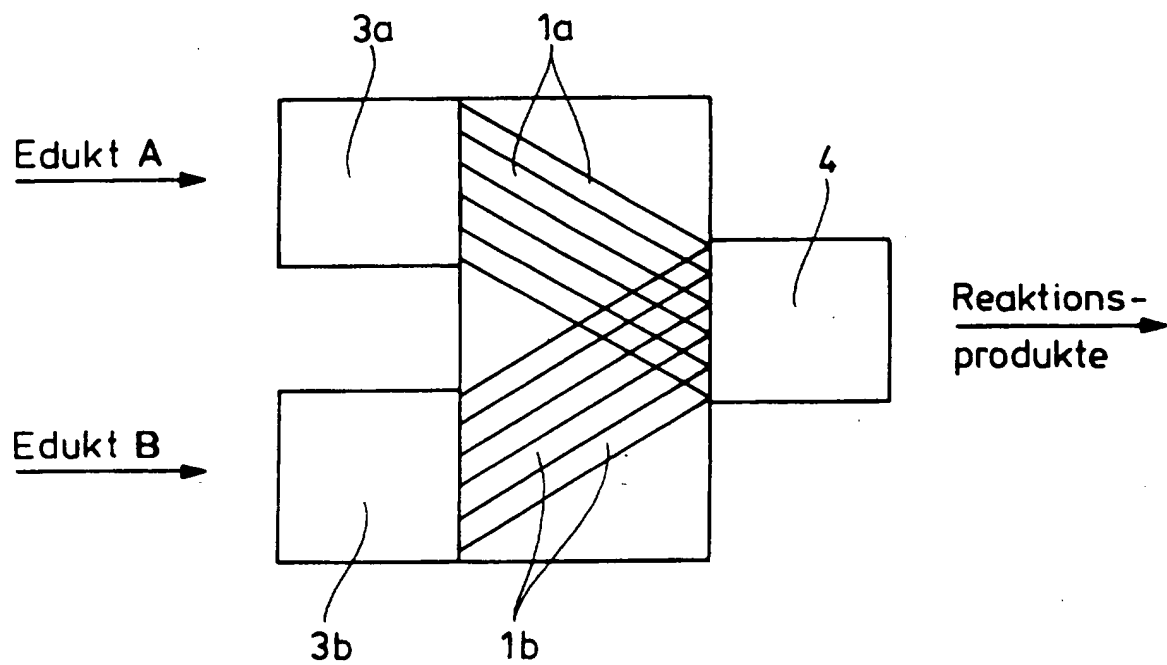
20
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluide chemisch miteinander reagierende Edukte A,B eingesetzt werden, so daß im Dispergierraum gleichzeitig mit der Dispergierung eine chemische Umsetzung der Edukte A,B erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den Mikrokanälen (1a,1b) laminare Strömungsbedingungen für die Fluide A, B aufrechterhalten werden.

25
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluidfäden der Fluide A, B in abwechselnd übereinanderliegenden oder nebeneinanderliegenden Schichten in den Reaktionsraum austreten.

30

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluidfäden der Fluide A,B schachbrettartig in den Dispergierraum austreten.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser bzw. die Dicke d der Fluidstrahlen (6a,6b) am Eintritt in den Dispergierraum (4) auf einen Wert zwischen 10 μm und 1000 μm , vorzugsweise zwischen 50 μm und 250 μm eingestellt wird.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Querschnittsverhältnis der Fluidstrahlen (6a,6b) der kontinuierlichen Phase B und der dispersen Phase A auf Werte zwischen 1 und 100 , vorzugsweise zwischen 2 und 50 eingestellt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in Nachbarschaft zu einem Fluidstrahl (6a,6b) zusätzlich ein Fluidstrahl eines temperierten Inertfluids in den Dispergierraum (4) eingespeist wird.

„ 1 / 6 “

Fig. 1**Fig. 3**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| A | A | A | A | A | A |
| B | B | B | B | B | B |
| A | A | A | A | A | A |
| B | B | B | B | B | B |
| A | A | A | A | A | A |
| B | B | B | B | B | B |

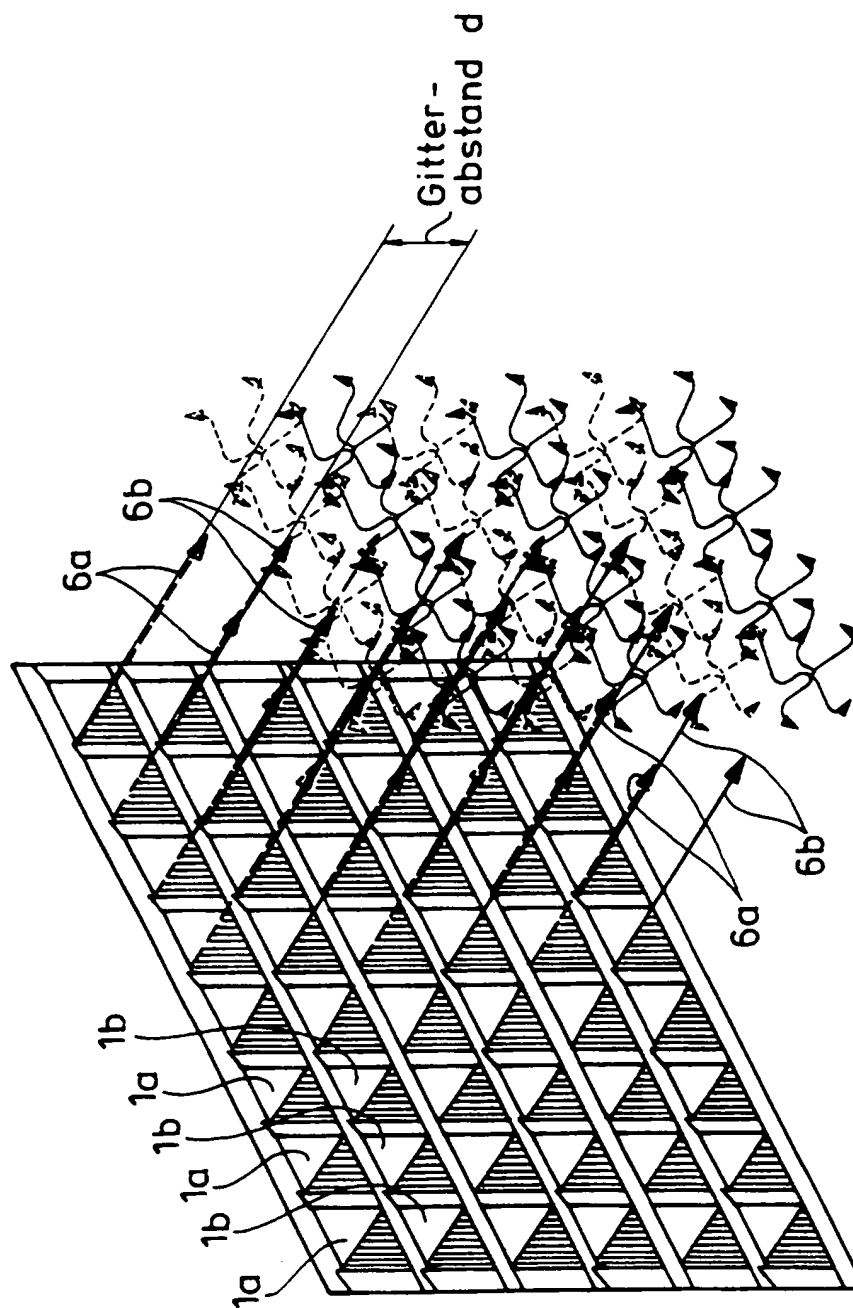
Fig. 4

A diagram showing a grid of alternating "A" and "B" characters. The grid is 6 rows by 6 columns. Diagonal lines run from the top-left to the bottom-right, passing through the characters. The characters are arranged in a checkerboard pattern: A B A B A B in the first row, B A B A B A in the second, and so on. An arrow points from the top-right towards the grid.

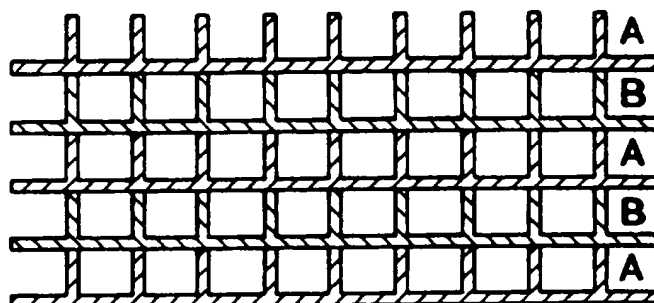
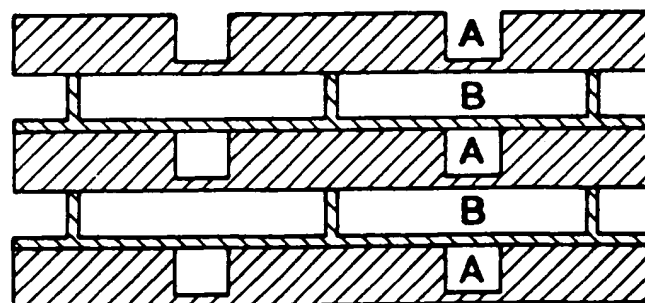
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| A | B | A | B | A | B |
| B | A | B | A | B | A |
| A | B | A | B | A | B |
| B | A | B | A | B | A |
| A | B | A | B | A | B |
| B | A | B | A | B | A |

„ 2 / 6 “

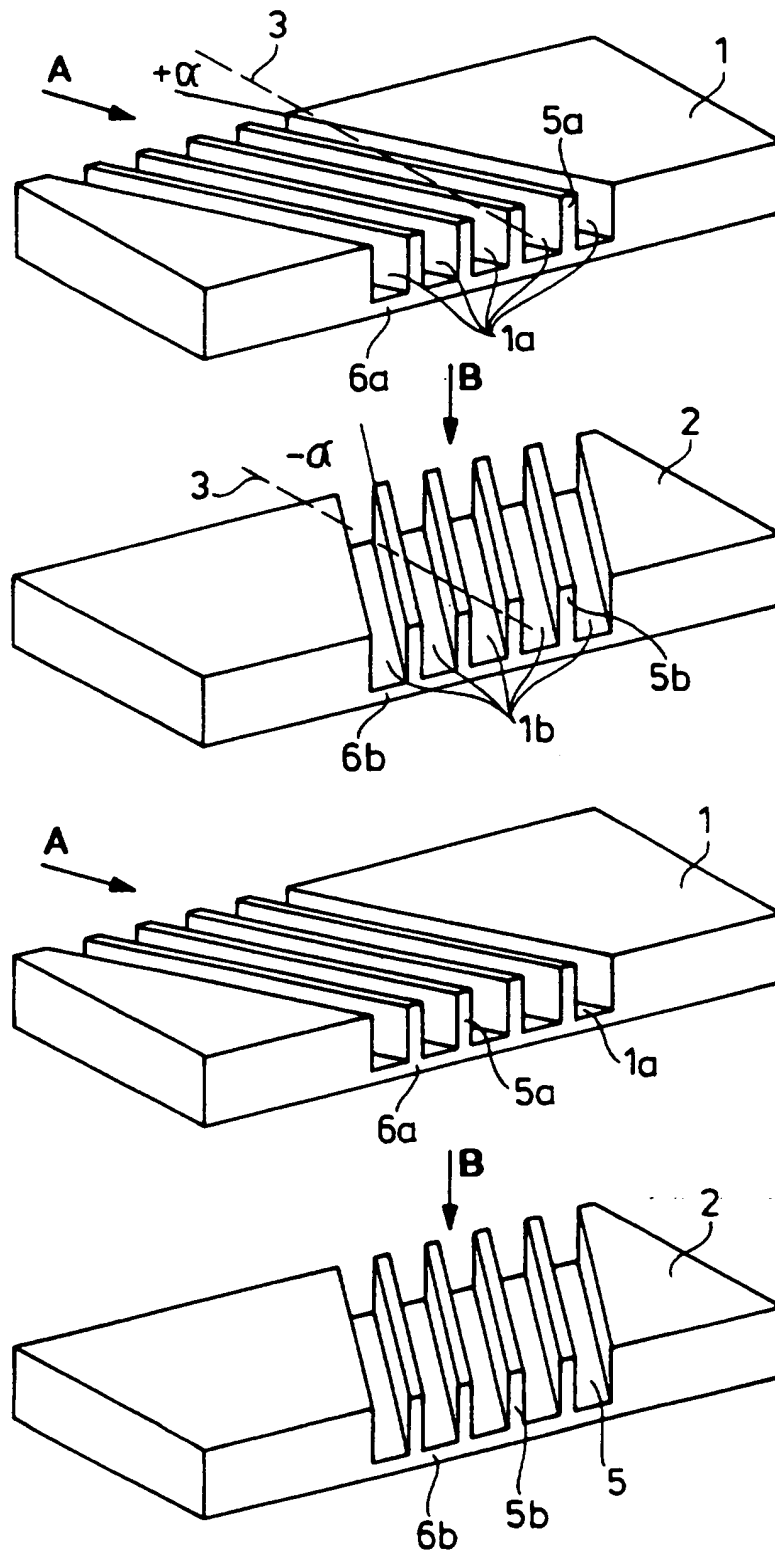
Fig. 2



„ 3 / 6 “

Fig. 5a**Fig. 5b**

.. 4 / 6 ..

Fig. 6a

„ 5 / 6 “

Fig. 6b

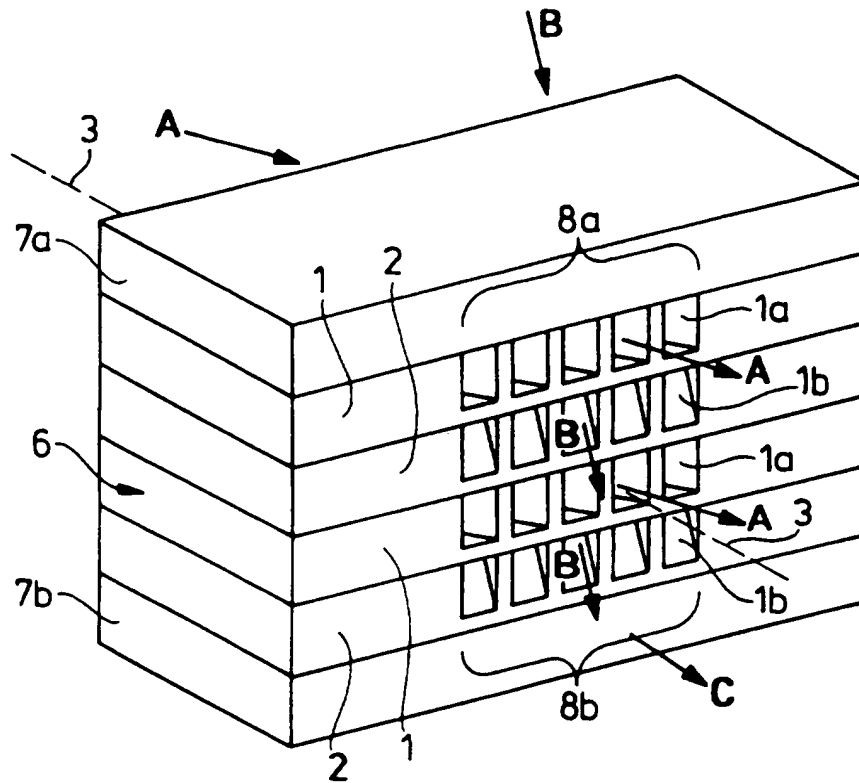
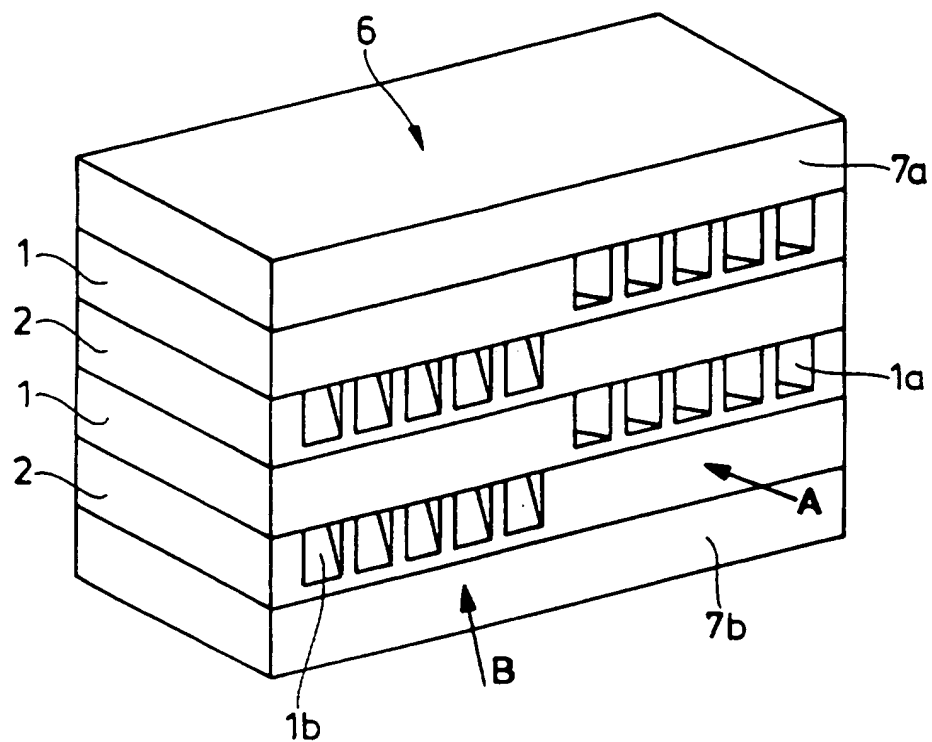
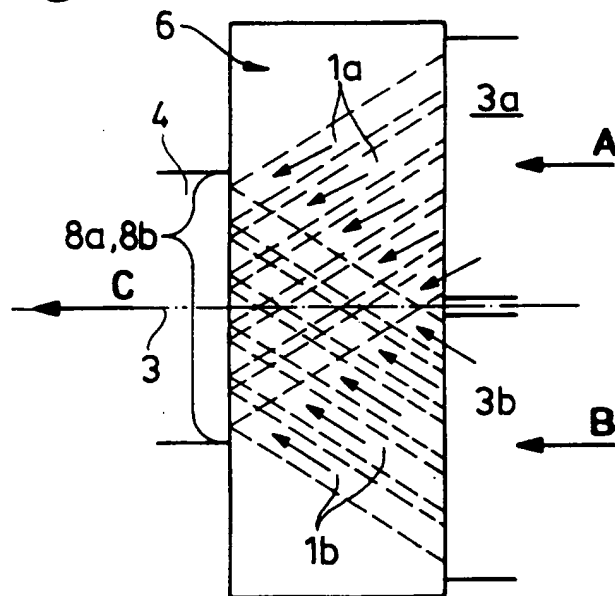


Fig. 6c



.. 6 / 6 "

Fig. 6d

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/EP 96/04664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J19/24 B01F5/06 B01F5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01J B01F B01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X,P | WO 95 30476 A (BAYER AG, FORSCHUNGSZENTRUM KARLRUHE GMBH) 16 November 1995 see the whole document --- | 1-10 |
| A | GB 2 073 604 A (AKTIEBOLAGET CARL MUNTERS) 21 October 1981 see claim 16; figures --- | 1-10 |
| A | WO 88 06941 A (KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE, MESSERSCHMIDT-BÖLKOW-BLOHM) 22 September 1988 see claim 1; figures & DE 37 09 278 A cited in the application ----- | 1 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 1997

Date of mailing of the international search report

24.02.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Cordero Alvarez, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/04664

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO-A-9530476 | 16-11-95 | DE-A- 4416343 | 16-11-95 |
| | | DE-A- 4433439 | 21-03-96 |
| | | WO-A- 9530475 | 16-11-95 |
| ----- | | | |
| GB-A-2073604 | 21-10-81 | SE-B- 432059 | 19-03-84 |
| | | DE-A- 3114195 | 28-01-82 |
| | | FR-A- 2480135 | 16-10-81 |
| | | JP-C- 1582172 | 11-10-90 |
| | | JP-B- 2005448 | 02-02-90 |
| | | JP-A- 56158134 | 05-12-81 |
| | | SE-A- 8002770 | 12-10-81 |
| ----- | | | |
| WO-A-8806941 | 22-09-88 | DE-A- 3709278 | 29-09-88 |
| | | EP-A- 0391895 | 17-10-90 |
| | | JP-T- 3500861 | 28-02-91 |
| | | US-A- 5152060 | 06-10-92 |
| | | US-A- 5249359 | 05-10-93 |
| ----- | | | |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 B01J19/24 B01F5/06 B01F5/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 B01J B01F B01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X,P | WO 95 30476 A (BAYER AG, FORSCHUNGSZENTRUM KARLRUHE GMBH) 16.November 1995 siehe das ganze Dokument --- | 1-10 |
| A | GB 2 073 604 A (AKTIEBOLAGET CARL MUNTERS) 21.Oktober 1981 siehe Anspruch 16; Abbildungen --- | 1-10 |
| A | WO 88 06941 A (KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE, MESSERSCHMIDT-BÖLKOW-BLOHM) 22.September 1988 siehe Anspruch 1; Abbildungen & DE 37 09 278 A in der Anmeldung erwähnt ----- | 1 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31.Januar 1997

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

24.02.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cordero Alvarez, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04664

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|----------|-------------------------------|
| WO-A-9530476 | 16-11-95 | DE-A- | 4416343 | 16-11-95 |
| | | DE-A- | 4433439 | 21-03-96 |
| | | WO-A- | 9530475 | 16-11-95 |
| ----- | | | | |
| GB-A-2073604 | 21-10-81 | SE-B- | 432059 | 19-03-84 |
| | | DE-A- | 3114195 | 28-01-82 |
| | | FR-A- | 2480135 | 16-10-81 |
| | | JP-C- | 1582172 | 11-10-90 |
| | | JP-B- | 2005448 | 02-02-90 |
| | | JP-A- | 56158134 | 05-12-81 |
| | | SE-A- | 8002770 | 12-10-81 |
| ----- | | | | |
| WO-A-8806941 | 22-09-88 | DE-A- | 3709278 | 29-09-88 |
| | | EP-A- | 0391895 | 17-10-90 |
| | | JP-T- | 3500861 | 28-02-91 |
| | | US-A- | 5152060 | 06-10-92 |
| | | US-A- | 5249359 | 05-10-93 |
| ----- | | | | |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.